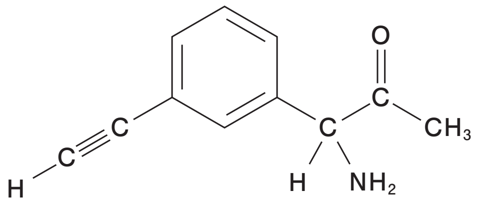
第８講　有機化学＋高分子化合物②

1　次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。

Ⅰ　次の文章を読み，問ア～エに答えよ。化学構造式を示す場合は，不斉炭素上の置換様式(紙面の上下)を特定しない平面構造式で示すこと。

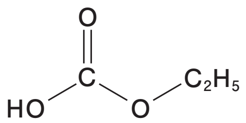
（平面構造式の例）



ある植物の果汁に含まれる酸味成分として分子式 $C_4H_6O_5$ を持つ化合物 A を得た。化合物 A の化学構造式を決定するために以下の実験を行った。

化合物 A の 0.10 mol･L^{-1} の水溶液 10mL をつくり，0.10 mol･L^{-1} の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ，20mL で中和点に達し，溶液はアルカリ性であった。この実験により，平面構造式の候補は 5 個に絞られた。ただしここで，モノ炭酸エステルは中性の水中において容易に分解するため，候補として考慮しない。

（モノ炭酸エステルの例）



化合物 A をエーテル中で金属ナトリウムと反応させたところ，化合物 A 1.0 mol あたり，水素 1.5 mol が発生し，反応後も金属ナトリウムは残っていた。この反応により化合物 A の平面構造式の候補は，①5 個から 3 個に絞られた。

化合物 A をクロム酸二カリウムで酸化したところ，分子式 $C_4H_4O_5$ の化合物 B が得られた。この反応により，②上記 3 個の候補の 1 個が除外され，候補は 2 個に絞られた。

化合物 A に強酸を加えると，分子内から水が 1 分子除去されて，化合物 C と D の混合物が得られた。この化合物 C と D は，いずれもオゾンおよび臭素と反応した。2 つの化合物 C と D が得られたことから，③上記 2 個の候補の 1 個が除外され，化合物 A の平面構造式が特定できた。

〔問〕

ア　下線部①で除外された２個の平面構造式を示せ。

イ　下線部②および③で除外された平面構造式をそれぞれ示し，各々の理由を記せ。

ウ　化合物 A および B の平面構造式をそれぞれ示せ。

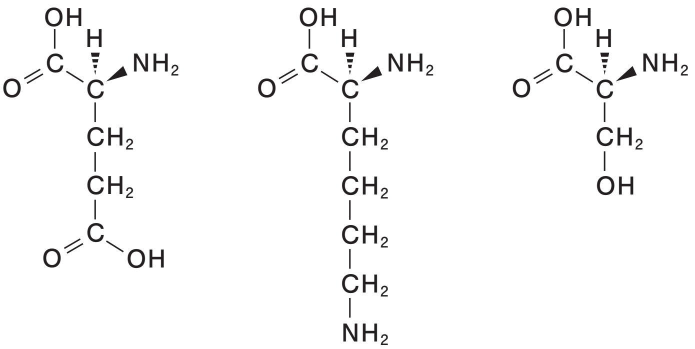
エ　化合物 C と D の組み合わせに対して考えられる２個の平面構造式を示せ。

Ⅱ　今をさかのぼること百年ほど前，東京大学にゆかりのある化学者が，生命現象を化学の視点から理解することに重要な寄与をした。次の文１と文２を読み，問**オ**～**サ**に答えよ。

〔文1〕　池田菊苗は昆布のうま味成分がL- グルタミン酸ナトリウムであることを明らかにし，味覚の１つとして「うま味」を提唱した。L- グルタミン酸（アミノ酸**F**）は，小麦に含まれるタンパク質を加水分解することで得られるアミノ酸混合物から分離精製することができる。この方法として，アミノ酸の側鎖の構造を反映して変化する［ a ］の違いを利用する電気泳動や，溶質とイオン交換樹脂の相互作用を利用するクロマトグラフィーなどがある。アミノ酸**F**をアミノ酸混合物から精製する２つの実験を行った。

実験１：図１に示すアミノ酸**F**，**G**，**H**の混合物からアミノ酸**F**を分離するためにpH［ b ］の緩衝液を用いて電気泳動を行ったところ，アミノ酸**F**のみが［ c ］側へと移動した。

実験２：図２に示すように，スルホ基をもつポリスチレン樹脂（イオン交換樹脂）を円筒形のカラムにつめ，アミノ酸**F**，**G**，**H**の混合物の希塩酸水溶液（pH2.0）を流した（操作1）。ついで，pH4.0の緩衝液（操作2），pH7.0の緩衝液（操作3），pH11.0の緩衝液（操作4）を順に流し，それぞれの操作における溶出液を三角フラスコ**A**～**C**に集めた。フラスコの内容物を分析するとアミノ酸**F**はある１つの三角フラスコにだけ含まれていた。



L−グルタミン酸（アミノ酸Ｆ）　アミノ酸Ｇ　アミノ酸Ｈ

図1　L−グルタミン酸（アミノ酸Ｆ）およびアミノ酸Ｇ，Ｈの構造式（この表記法において，不斉炭素原子に結合したＨは紙面の奥に，NH_2は紙面の手前にある）

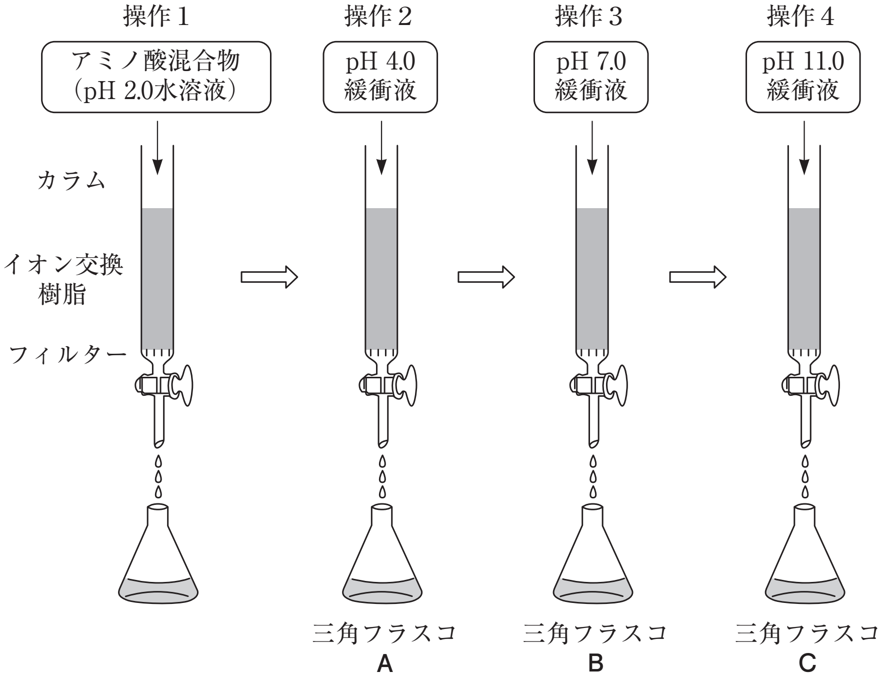


図2　イオン交換樹脂を用いたアミノ酸の分離

〔文 2〕 高峰譲吉と上中啓三は，血圧を上げるなどの強い生理作用を示すホルモンであるアドレナリンの結晶化に世界で初めて成功し，医薬品として世に出した。アドレナリンはL-チロシンから 4 段階の化学反応(反応 1 ～反応 4)を経て体内で合成され，副腎髄質から分泌される。これらの化学反応はそれぞれ酵素 E1 ～酵素 E4 によって促進され，図 3 に示すように，化合物 I，J，K を経てアドレナリンが合成される。なお，化合物 I，J，K のうち少なくとも 1 つは不斉炭素原子を持たない。また，酵素 E2 による反応 2 では，化合物 J に加えて［ d ］が生成する。

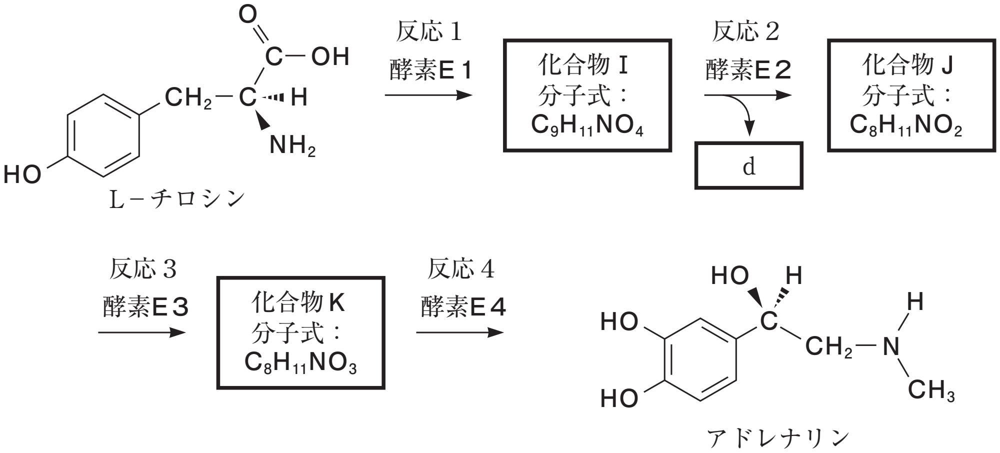


図3　生体内におけるアドレナリンの合成経路

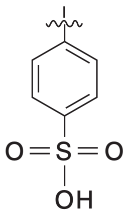
〔問〕

オ ［ a ］にあてはまる適切な用語を記せ。

カ ［ b ］および［ c ］にあてはまる適切な数字および用語の組み合わせを，下記の選択肢(1)～(6)の中から選べ。

	b	c
(1)	4.0	陰　極
(2)	7.0	陰　極
(3)	11.0	陰　極
(4)	4.0	陽　極
(5)	7.0	陽　極
(6)	11.0	陽　極

キ　下線部に関して，実験5における操作1を行った後に，アミノ酸Fがイオン交換樹脂に吸着している様子を構造式で示せ。なお，イオン交換樹脂の構造式は下記のようにベンゼン環とスルホ基だけを示せばよい。また，アミノ酸の立体構造を表記する必要はない。



ク　三角フラスコBおよび三角フラスコCに含まれるアミノ酸の記号をそれぞれ記せ。なお，アミノ酸が含まれない場合には「無」と解答すること。

ケ　酵素E1および酵素E3の役割は何か。それぞれについて，下記の選択肢(1)〜(6)の中から適切なものを選べ。

(1)　第二級アルコールを生成する

(2)　エーテル結合を生成する

(3)　カルボキシ基を還元する

(4)　カルボキシ基を酸化する

(5)　ベンゼン環を酸化する

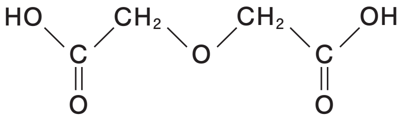
(6)　アミノ基を酸化する

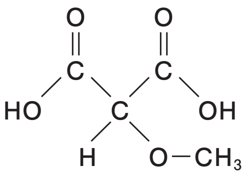
コ　[d]にあてはまる化合物名を記せ。

サ　化合物I，J，Kのうち不斉炭素原子を持たないものはどれか。該当する化合物すべてについて，記号とともに構造式を記せ。

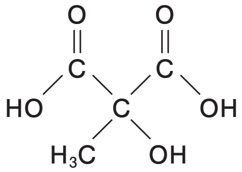
第８講　解答

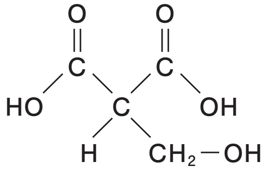
Ⅰ　ア



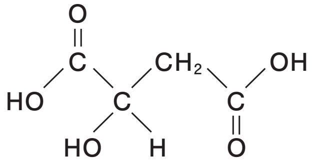


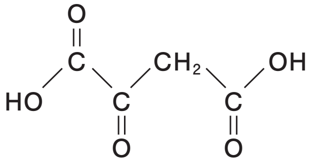
イ　下線部②　　　（理由は講義）　下線部③　　　（理由は講義）



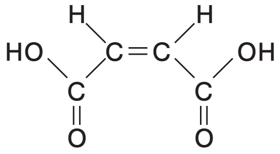


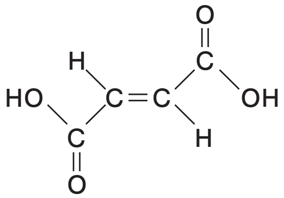
ウ　化合物A　　　化合物B





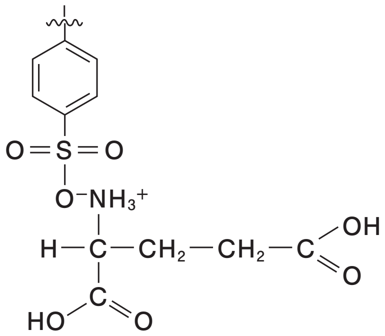
エ





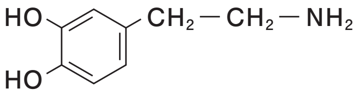
Ⅱ　オ　等電点　カ　(4)

キ



ク　三角フラスコB：H　　三角フラスコC：G

ケ　酵素E1：(5)　　酵素E3：(1)

コ　二酸化炭素

サ　化合物J　構造式：